

SUPERCritical SUBSTANCE-ASSISTED GRINDING

Publication number: JP2002126562 (A)

Publication date: 2002-05-08

Inventor(s): DEEB VICTOR M; ROUSE MICHAEL W +

Applicant(s): R & D TECHNOLOGY INC +

Classification:


- International: B02C19/18; B29B17/04; C08J11/10; C08J3/12; B02C19/00;
B29B17/04; C08J11/00; C08J3/12; (IPC1-7): B02C19/18


- European: B29B17/04C; C08J11/10; C08J3/12


Application number: JP20010271441 20010907


Priority number(s): US20000658678 20000908

Also published as:

 EP1186625 (A2)

 EP1186625 (A3)

 CA2356800 (A1)

 BR0103927 (A)

Abstract of JP 2002126562 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To convert a large-sized material to finely-ground particles. SOLUTION: The material is swollen under a high pressure by the help of a supercritical gas such as carbon dioxide or a refrigerant and the pressure is rapidly lowered. Consequently, the material explodes into the finely-ground particles simultaneously with the sudden outward expansion of the supercritical gas absorbed into the material.

Data supplied from the espacenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-126562
(P2002-126562A)

(43) 公開日 平成14年5月8日(2002.5.8)

(51) IntCl.
B 0 2 C 19/18

識別番号

F I
B 0 2 C 19/18

サーチワード(参考)
D 4 D 0 6 7

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-271441(P2001-271441)

(22) 出願日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(31) 優先権主張番号 09/658678

(32) 優先日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 500056688
アール アンド ディー テクノロジー
インコーポレイテッド
R & D TECHNOLOGY, I
NC.
アメリカ合衆国 39182 ミシシッピ州
ヴィックスバーグ エス ハイウェイ
61 ラバー ウェイ 1000

(74) 代理人 100083806
弁理士 三好 秀和 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界物質による粉砕

(57) 【要約】

【課題】 サイズの大きな材料を微粉碎流子にする。

【解決手段】 材料を高圧下、二酸化炭素又は冷媒のよ
うな超臨界ガスによって膨潤させたのち、圧力を急速に
下げる。これにより、材料中に吸収された超臨界ガスが
急激に外に向かって膨張するのに合わせて爆発し、微粉
砕粒子が得られる。

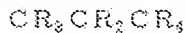
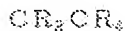
【特許請求の範囲】

【請求項1】 材料を随意に粉砕し、前記材料を高圧の超臨界ガスによって膨潤させることから成る前記材料の粉砕方法において、前記臨界ガスは前記材料を膨潤させることができ、そして前記圧力を急激に低下させて前記臨界ガスを気化させることにより、前記材料から前記臨界ガスが急激に揮散して前記材料が粉砕されることを特徴とする方法。

【請求項2】 前記ガスの臨界温度が約120℃以下である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記ガスが二酸化炭素、窒素又は冷媒である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記ガスは、1〜3個の炭素原子の少なくとも1つのクロロカーボン、クロロフルオロカーボン又はフルオロカーボン化合物から成り、少なくとも1つの水素は水素原子で置換された次式：



（式中、RはF、Cl又はHであり、少なくともその1つはHである）で表される、請求項2に記載の方法。

【請求項5】 前記材料がゴムである請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記材料が加硫ゴムである請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記材料がタイヤ用ゴムである請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記臨界ガスの溶解度パラメータがヘキサンより大きく、トルエンより小さい請求項1に記載の方法。

【請求項9】 さらに、前記材料を膨潤させる前に添加物を加えることから成る請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記添加物が水である請求項9に記載の方法。

【請求項11】 前記添加物が界面活性剤である請求項9に記載の方法。

【請求項12】 前記材料が20乃至200メッシュである請求項1に記載の方法。

【請求項13】 さらに、前記材料に第1および第2の添加物を加えることから成る請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記第1の添加物が、樹脂酸、オレイン酸、オリゴマ及びエステル並びにそれらの混合物から成る群から選択される請求項13に記載の方法。

【請求項15】 前記第1の添加物が、テトラヒドロフラン、ジメチルホルマミド及び脂肪アミン並びにそれらの混合物から成る群から選択される請求項13に記載の方法。

【請求項16】 前記第1の添加物及び前記第2の添加物が、水と混合しうる分散剤および界面活性剤並びにそれらの混合物から成る群から選択される請求項13に記

載の方法。

【請求項17】 前記第1の添加物及び前記第2の添加物が、樹脂、ロジン及び樹脂酸並びにそれらの混合物から成る群から選択される請求項13に記載の方法。

【請求項18】 前記第1の添加物及び前記第2の添加物が、ロジン酸、重合ロジン酸、ロジン酸のエステル、ロジン酸の分散物、ロジン酸エステルの分散物、不均化ロジン酸、水素化ロジン酸、9-アントラセンカルボン酸、2-エチルヘキサン酸及びRタイプの酸のアセタール並びにそれらの混合物から成る群から選択される請求項13に記載の方法。

【請求項19】 第2の添加物が有機酸である請求項13に記載の方法。

【請求項20】 材料と添加物とから成り、粒子が40メッシュ未満である請求項1に記載の方法によって製造される粉体粒子。

【請求項21】 前記添加物がトル油、樹脂酸、オレイン酸、オリゴマ及びエステル並びにそれらの混合物から成る群から選択される請求項20に記載の粉体粒子。

【請求項22】 請求項20に記載の粒子から成るアスファルト。

【発明の詳細な説明】

【0001】（関連特許出願の相互参照）本出願は2000年1月3日に出願された出願特許第09/476,355号の部分継続出願である。

【0002】次に挙げる米国特許が相互参照され、発明の名称、要約書、明細書、図面、請求項および図を含め、ここに参照して組み込まれる：ラウズら、1993年8月24日発行米国特許第5,238,194号「微細エラストマ粒子の製造法」、ラウズら、1995年5月2日発行米国特許第5,411,215号「二段粉砕」、1998年2月10日出願、仮出願第60/074,227号「ポリマ改質剤を含むアスファルト組成物」及び1999年2月10日出願、出願第09/247,569号「粉砕エラストマ及び方法」。

【0003】

【発明の属する技術分野】（発明の背景）

（発明の分野）本発明は材料の粉砕と分離への超臨界ガスの使用に関する。具体的には、本発明は材料粒子を超臨界ガスで膨潤させ、それから圧力を急速に下げて材料粒子内部の超臨界ガスを内部で急激に膨張させ、材料を破砕して粒子径をさらに小さくすることに関する。

【0004】

【従来の技術】（従来技術の詳細）粒径の大きな材料を小さくして微細な粉体にする技術分野では、このような材料を粉砕して小さな粒子にすることはよく知られている。たとえば、ゴムをリサイクルして再利用する業界では、タイヤをシュレグにかけて得られるゴムの破砕物を、マイナス80メッシュ、マイナス50メッシュまたはそれより細かいふるいを通過する外形の不規則な粒子

にすることはよく知られている。本片は結合材を取り去る前に破砕される。所与のいかなる材料でも粒径を小さくして表面積を大きくするほど化学反応性は高まり、材料を各種混合物に溶解しやすくなる。

【0005】小麦粉、紙パルプ工業、塗料用顔料配合工業、ゴムリサイクル工業ではサイズの大きな材料を粉砕して微粒子にするためのさまざまな技術が開発されている。たとえば、ゴム製品（天然ゴム、合成ゴム、加硫ゴム、自動車用タイヤのスクラップなど）は、場合に応じて破砕され、粗い破片に変換される。粗い破片は切断、切り裂き、たたき切り、薄切り、粉ひき、すりつぶしによる粉砕など、さまざまな方法によって作られる。その他の方法として、水平に据え付けられた石臼の間に材料を供給して粉ひきする方法も知られている。このような粉砕技術では、一方の臼が固定され、他方の臼が固定臼の周りを回転する粉ひき臼の間に材料を供給して粉砕される。知られているこのような粉ひき技術では2つの臼が泥状の材料に押しつけられ、ゴムであれば1回通すだけで微細な状態（すなわち粉状）に粉砕される。しかし、知られているこのような粉ひき法では摩擦を伴うため、そのエネルギーが泥状粉砕物に供給されて粉砕物の温度上昇を招くおそれがある。泥状粉砕物の温度が高くなると、粉砕物はほとんど乾燥状態の塊となって粉砕が妨げられる「フラッシュオーバー」が起こる危険性がある。このような既知の方法には、マイナス50メッシュのふるいを通過する均質な微粉末を作ることができないという別の欠点もある。この種の粉砕法には大量の水を必要とし、それだけ、蒸発させ遠心分離するのに多量のエネルギーを要する。小さくした粒子を製造するさらに別の方法としては、材料を低温で砕き、ビーズまたはミーズ（mead）の粉砕機を使用する添加方法も知られている。さらに、ミクロンまたは数10ミクロン程度のさらに小さい粒子が望ましい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、サイズの大きな材料を微粉砕粒子にする方法が開発されれば利益をもたらすことが期待される。さらに、遠心分離操作や大量の水を使わないで、あるいは全く水を使わないで、サイズの大きな材料を微粉砕粒子にする方法が開発されれば利益をもたらすことも期待される。さらにまた、浸漬時間を短縮する粉砕方法が開発されれば利益をもたらすことが期待される。さらに、粉砕時間を短縮する粉砕方法が開発されれば利益をもたらすことが期待される。また、泥状の材料の温度を比較的低温に保持したまま粉砕する方法が開発されれば利益をもたらすことが期待される。さらにまた、材料の物性を変える添加物と化学結合させる材料が開発されれば利益をもたらすことが期待さ

れる。

【0007】

【課題を解決するための手段】（発明の概要）本発明によれば超臨界ガスを使用して材料を粉砕する方法が提供される。この方法には、前記材料を超臨界ガスと一緒に分散させることができるようにする操作が随意に含まれる。随意に行われるこのような予備処理には、切り裂き（shredding）、たたき切り（chopping）、薄切り（chipping）、粉ひき（milling）又はすりつぶし（grinding）といったサイズの大きな材料を小さくする操作が含まれる。

【0008】本発明の追加的な目的、特長および利点は、あとにつづく詳細な説明の項で述べることにし、その説明によってある程度明らかになるであろうし、発明の実施により習得しうる。本発明の目的、特長および利点は、付属のクレームに特に指摘されている手段と組み合わせによって実現されるかもしれない。

【0009】

【発明の実施の形態】（好ましい実施形態の詳細な説明）材料の大きさは、超臨界状態のガスを使用することかもしれない。1つの実施形態によれば、前記ガスは超臨界状態の二酸化炭素である。粉砕する材料は、あらかじめ、たたき切り、切り裂き、薄切り、切断、粉末化、粉ひき、すりつぶしなどを行った材料であればいかなる材料でもよい。1つの実施形態では、材料の大きさは2乃至200メッシュである。さらに別の実施形態では60乃至150メッシュである。さらに別の実施形態では40乃至2メッシュである。

【0010】実施例として挙げられている実施形態では、材料はゴムを含んでもよい。ゴムの例としては、天然ゴム、合成ゴム、ポリエチレン及び/又はプロピレンを含むリサイクルされたゴム、加硫ゴム、カーボンブラック、タイヤ生産で出てくる廃物、さまざまなポリマ、さまざまなプラスチック、熱可塑性エラストマ、熱可塑性加硫物、ポリエチレンプラスチックなどが含まれる。

【0011】ガスとしては、臨界状態にするために必要な圧力が低くてすむため、臨界圧が1100psi以下のガスが望ましい。これより臨界圧が高くなるとそれだけ多くのエネルギーが必要となるために不利であり、安全対策と高圧発生のための設備がそれだけ高くなる。臨界圧が1100psiより低い冷媒は本発明に好適である。そのような冷媒としては表1に記載したSuva（登録商標）ガスを挙げることができる。二酸化炭素も適するが、臨界圧がほとんどの冷媒より高い。二酸化炭素の利点は臨界温度が31℃であることである。

【0012】

【表1】

名称	化学式	(%w)	T _c (°C)	P _c (psi)
SUVA 95	CHF ₃ / CF ₃ CF ₃	(46/54)	14	569
SUVA 123	CHCl ₂ CF ₃		186	532
SUVA 124	CHClCF ₂		122	527
SUVA 134a	CF ₃ CH ₂ F		101.8	589
SUVA-9000	CH ₂ F ₂ / CHF ₂ CF ₃ / CH ₃ FCF ₃	(23/25/52)	86.74	670
SUVA HP80	R22 / R125 / R290	(38/60/2)	76	600
SUVA HP81	R22 / R125 / R290	(60/38/2)	83	645
SUVA 409A	R22 / R125 / R143a	(47/7/46)	84	630
SUVA HP62	R125 / R143a / R134a	(44/52/4)	72	541
SUVA 507	R125 / R143a	(50/50)	71	550
Freon 502	R22 / R115	(48.8/51.2)	82	591
SUVA 134a	CH ₂ FCF ₃		101	589
SUVA 409a	R22 / R142b / R124		107	667
SUVA 410a	CH ₂ F ₂ / CHF ₂ CF ₃	(50/50)	72	714
SUVA HP62	R126 / R143a / R134a CHF ₃ CF ₃ / CH ₃ CF ₃ / CH ₃ FOCF ₂	(44/52/4)	72	541
SUVA HP80	CH ₂ CF ₃ / CH ₂ CH ₂ CH ₃ / CHClF ₂	(60/2/38)	76	600
SUVA HP81	CHF ₂ CF ₃ / CH ₂ CH ₂ CH ₃ / CHClF ₂	(38/2/66)	83	645
SUVA MP39	CHClF ₂ / CH ₂ CHF ₂ / CHClCF ₂	(53/13/34)	108	668
SUVA MP66	CHClF ₂ / CH ₂ CHF ₂ / CHClCF ₂	(61/11/28)	105	679
HFC-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃		125	464
CO ₂			31	1070

その他の材料としては木片、木パルプ、ノコ屑を挙げることができる。環境にとってより良い製紙プロセスを容易にするためには、これらの粗い木質材料からリグニンを抽出することが望ましい。処理に好適な別の材料としてはエラストマ、プラストマ、農業材料、生物材料、森林材料などがある。

【0013】サイズの大きな材料は、超臨界状態に凍結するより高い温度でガスを加圧することのできる圧力容器に導入する。次にガスまたは液体を容器に導入し、ガスまたは液体が超臨界状態になるまで容器の圧力および/または温度を上げる。用途によっては環境温度が臨界温度のガスまたは液体を使用することが好ましい。別の用途では問題の超臨界溶媒の臨界温度はそれより高くてもよい。しかし臨界温度は120°Cを超えないことが好ましい。duPont社から市販されているほとんどの冷媒製品Suva（登録商標）のように、多くの冷媒の臨界温度は120°C未満であるため粉碎への応用が可能である。好適な冷媒であるSuva（登録商標）を表1にまとめてある。このような冷媒ガスとして、二酸化炭素とSuva（登録商標）95を挙げることができる。ガスとしては比較的反応性が低く、臨界温度が120°C未満で臨界圧が1100psiであることが好ましい。

【0014】粉碎する材料とガスを導入する容器は、通常、臨界温度が120°Cより低いガスを超臨界状態に

するために必要な圧力で運転される。容器の圧力は、圧力を急速に下げるのに伴って、外側に向かって急激に膨張するその圧力で、粉碎すべき材料が破碎されるに十分な圧力である必要がある。ガスが超臨界状態にあると、それらのガスはサイズの大きな材料に対して溶媒和する効果を持つ。たとえば、タイヤのチップを容器内で超臨界ガスにさらすことができる。

【0015】1つの実施形態では、超臨界ガスを混合するための容器に導入されるサイズの大きな材料中の不純物は、あらかじめ除去されている。例を挙げれば、材料がタイヤのチップである場合、チップの構成材料をあらかじめはがして、金属、コード及び補強材料などの材料をあらかじめ取り除いておく。別の実施形態では超臨界ガスでサイズの大きな材料中の不純物を分離しやすくすることもできる。例を挙げれば、タイヤのチップを構成材料にばらして不純物（たとえば金属、コード、補強材料など）を除くために超臨界ガスを使用することができる。ある種の金属不純物は、材料処理過程の任意の時点で粗く破碎した材料から磁石で取り除くことができる。たとえば、破碎した材料を1/4インチないし5/8インチの網（スクリーン）に通して不純物を除くことができる。

【0016】本発明は超臨界ガスで粉碎すべき材料を膨潤させることを想定している。超臨界ガスと溶解度パラメータが同じか似ている材料は特によく膨潤する。本発

明をタイヤのリサイクルに使用する場合、サイズの大きな材料を超臨界ガスに浸漬すると材料はよく膨潤し、油のような不純物を材料から除去したり材料中の接着剤を溶解したりすることが可能であって、それは利点の1つである。発明者は、超臨界二酸化炭素の溶解性はヘキサンよりは大きく、トルエンよりは小さいと考えている。ヘキサンの溶解度パラメータは7.3、トルエンの溶解度パラメータは8.9であることがわかっている。ヘキサンはゴムを膨潤させることができるが、加硫ゴムを十分に膨潤させることはできない。トルエンはヘキサンよりタイヤゴムをよく膨潤させる。したがって超臨界二酸化炭素の溶解度パラメータはトルエンに近く、そのため、超臨界二酸化炭素は、ゴムを容易に膨潤させる。超臨界二酸化炭素は、分子の大きさが小さいためにゴムの奥深くまでよく浸透することができる点でも有利である。本発明の1つの面では、超臨界ガスの溶解度パラメータは、加硫ゴムや、少なくともモノマーの溶解度パラメータが超臨界ガスと似ている材料のように、溶解度パラメータが似ている材料を浸漬するために有利に使用される。

【0017】超臨界二酸化炭素と似た凝集エネルギー密度を持つ他のガスの溶解度パラメータを二酸化炭素に代わる超臨界溶媒として、又は二酸化炭素を含む超臨界溶媒として代替することもできる。たとえば、フレオン（登録商標）の溶解度パラメータは7.25である。他の冷媒も似た溶解度パラメータを持つものと予想される。二酸化炭素のような冷媒は分子が小さくしかも双極子モーメントはゼロか小さい。それゆえ、溶解度パラメータも同様に小さい。このように、この種の分子はお互いに引き合うファン・デア・ワールス力が弱く、蒸発熱が小さい。溶解度パラメータ (δ) は次式で与えられる:

【0018】

【式1】

$$\delta = \sqrt{c} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{1/2}$$

ここで、

c は 粘着性エネルギー密度

ΔH は 蒸発熱

R は ガス定数

T は 温度

V_m は モル体積

溶解度パラメータは次に挙げる文献に記載されており、ここに参照することによってその全体が組み込まれる:

Journal of Paint Technology 39巻, 505号, 1967年2月号; Crowleyら, Journal of Paint Technology 38巻, 第496号, 1966年5月号; ポリマの溶解性, Encyclopedia of

Polymer Technology (ポリマ技術百科事典) 第2版; Patrick, Treatise on Adhesion and Adhesives (接着及び接着剤に関する論文集) 第1巻, Marcel Dekker, 1967; J. Appl. Polym. Sci, 16巻, 339号, 1961年; Barton, Barton's Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters (バートンの溶解度パラメータ及びその他の凝集パラメータハンドブック), CRC Press, 1991年; Hansen, "Universality of the Solubility Parameter Concept" (溶解度パラメータ概念の普遍性), I&EC Product Research and Development, 8巻, 1号, 1969年; Jean, Predicting Resin Solubilities (樹脂の溶解性の予測), Columbus Ohio; Ashland Chemical Technical Bulletin, 第1206号; 及び Giorgio, Solubility and Solvents for Conversion Problems (溶解性および溶媒の問題対話), Rome: ICCROM, 1978年; Samuel Swan, Yeong-Tarn Shieh及び Jan-Hon Su, "Evaluation of the Interaction Between Supercritical Carbon Dioxide and Polymeric Materials" (超臨界二酸化炭素と高分子材料間の相互作用の評価) Los Alamos National Laboratory, Toxic Use Research Institute, U. of Mass., Lowell 及び IBM, LA-UR-94-2341.

【0019】材料が一旦膨潤すれば超臨界ガスを含む容器の高圧を急激に低下させ、粒子と容器間に大きな圧力差を作り出す。圧力を下げる前に、粒子は高圧下に超臨界ガスで膨潤している。粒子に吸収される超臨界ガスは、粒子の内部に高い内部圧を形成する。粒子外部の圧力を急激に下げると粒子は外側に向かって急激に膨張し、その結果粒子は引き裂かれて爆発する。生成する粒子の多くはミクロン又は数10ミクロンである。ミクロン又は数10ミクロンのより小さい粒子は、コロイドを形成することができる大きさであるため望ましい大きさである。粒子が小さいほど充填と補強にとっても好ましい。この粉碎方法は、酸化及び分解を抑えながら、より小さなゴム粒子を製造することができる点でも有利である。

【0020】より小さな粒子を超臨界容器に供給する場

合、連続方式で供給することができる。連続方式で供給することができる粒子の大きさは、約80メッシュすなわち180ミクロン程度である。このような小さい粒子は、大きな粒子と比べて、超臨界反応容器での膨潤時間が短くて済む利点がある。約10メッシュすなわち2ミリ程度の大きな粒子の場合は、バルブかエアロックを使用してバッチ式で超臨界反応器に仕込む方が好ましい。このような大きな径の粒子は膨潤により長い時間がかかる。二酸化炭素のようなガスを超臨界ガスにするために好ましい温度と圧力は、通常の当業者に良く知られている。たとえば、32℃より高い温度では二酸化炭素を約1070psiの圧力で超臨界状態にすることができる。これ以外の臨界温度と臨界圧力については表1に示す。

【0021】超臨界ガスは組み合わせ成分としてさまざまな添加物と一緒に使用することができる。これらの添加物は、極性物質の場合もあるし無極性物質の場合もあり、有機物もあるし水性物質もあり、界面活性剤を含んでいてもよい。添加物はゴムの膨潤を助けると同時に粒子の凝集力を弱めて粒子の断片化を助けるものと思われる。

【0022】実施例として挙げられている実施形態によれば、超臨界二酸化炭素に、又は仕込み材料より上流側に各種水溶性添加物を添加することができる。材料を浸漬している間に使われる添加物は、添加物なしで浸漬する場合より膨潤時間を短縮する働きをする。別の実施形態によれば、添加物はゴムを膨潤させる薬剤でもよいが、テトラヒドロフラン（THF）やジメチルホルムアミド（DMF）のような粘着性を与えるようなものではない。さらに別の実施形態によれば、浸漬時に（下記のような）各種の添加物を使用してもよい。1つの実施形態によれば浸漬時に使用される添加物は、Hercules, Incから販売されているDELAMIN（登録商標）のような脂肪アミンである。

【0023】浸漬される材料は白のような粉碎器で小さくしてもよい。別の実施形態によれば、浸漬材料を凍結させた後で割るかハンマーで叩いて小さくしてもよい。さらに別の実施形態によれば、浸漬材料を配置された一連の刃又はアルキメデスの渦巻き装置で引き裂いてもよい。さらに別の実施形態によれば浸漬材料又は非浸漬材料を強引な力（二つの対向した面を使って）で小さくしてもよい。1つの実施形態に従えば、浸漬材料の粉碎は、Rouseら、1993年8月24日発行、米国特許第5,238,194号、「エラストマ微細粒子の製造法」に開示され、参照してここに組み込まれる粉碎器で行われる。粉碎器は、便宜的に固定部と回転部からなる横型の機械で構成され、粉碎するための中心部がくぼんだ円形の石が取り付けられている。これらの石は平坦な摩擦面（すなわち平坦な環状の面）を有し互に対向している。摩擦面には一定間隔で口が設けられており、粉

砕する材料はその口から、協働する閉じた摩擦面の間に導入される。

【0024】粉碎された材料に担体を加えて材料を泥状にしてもよい。別の実施形態によれば、担体としては気体（たとえば空気）を使ってもよく、材料粒子は湿式又は乾式の流れとして運ばれる。別の実施形態によれば担体は液体（たとえば水）である。さらに別の実施形態によれば、担体は泥状物より先に粉碎器を通して供給してもよい。いずれの実施形態でも、隙間を正しく取った1組の臼石を通して流す均一な流体の流速設定点は、Rouseら、1993年8月24日、米国特許第5,238,194号「エラストマ微粒子の製造法」に開示され、参照してここに組み込まれた方法に従って決定される。

【0025】本発明の実施例として挙げられている実施形態によれば、添加物を泥状物に添加してもよい。添加物を使用すると、添加物を含まない泥状物に比べて、泥状物の粉碎速度を速める。別の実施形態によれば、コネチカット州、NorwalkにあるR. T. Vanderbilt社から市販されているDAXADJのような、水と混合可能なカーボンブラック用の分散剤である。特に好ましい実施形態によれば固体含量15%乃至60%の材料泥状物に25%のDAXADJが添加される。別の実施形態によれば、添加物は、Rohm & Haas社から市販されているTORITON-XJといった界面活性剤である。特に好ましい実施形態によれば、泥状物中の材料の量に対して約1%ないし20%の添加物が、また泥状物中の材料総重量の約10%乃至15%の添加物が泥状物に添加される。

【0026】添加物を使用すると、添加物を含まない泥状物と比べて、泥状物の1回目の粉碎処理量を高める。添加物を使用すると、添加物を含まない泥状物から得られる粒子と比べて、多量の粒子が得られる（すなわち均一な微粒子量が増加しせん断が少ない）。添加剤を添加した泥状物の場合、より小さな望ましい粉碎粒子の時間当たりの収量が格段に増加し、粉碎が十分行われなまま粉碎器を通過する粒子の割合は減少する。粉碎が不十分な粒子をふるい分けて再度粉碎する手間から生じる経済的損失を減らすことができるため、これ自体有益である。さらに、添加物を使用すると、添加物を含まない泥状物と比べて、泥状物を粉碎時間が短縮される。この時間の短縮は、粉碎器の臼の摩耗および損傷の軽減につながる可能性がある。

【0027】添加物を使用すると、添加物を含まない泥状物と比べて、泥状物をより低い温度に保持することができる。添加物を含まない場合、泥状物の温度は約400°F乃至450°Fにも達するが、添加物を加えた場合、泥状物の温度は約300°Fにとどまる。温度が高くとポリマによっては分解する可能性があるため、その点でも泥状温度が低いことは有益である。また、粉碎器

の断熱が少なくて済むことで、粉碎器の熱による損傷は抑えられ、粉碎操作温度の調節も容易になるため、材料粉碎時に所望の粘弾性効果が達成される。

【0028】添加物は材料と化学的に反応してより望ましい粒子を実現する。材料-添加物生成物のガラス転移点(T_g)は、添加物を含まない材料-粒子生成物と比べて低い。材料-添加物生成物が脆い状態から、可塑性のある状態に変化するためにはより低い温度が必要であるため、T_g値が低いことは、材料-添加物生成物から川下製品を製造するために有益であり、その上、エネルギーコストを削減することもできる。さらに、添加物は材料と化学的に反応すると、添加物を含まない材料-粒子生成物と比べて粘着性の高い材料-添加物製品を与える。

【0029】別の実施形態によれば、添加物は(天然又は合成の)樹脂である。さらに別の実施形態によれば、添加物はゴムロジンまたはウッドロジンのようなロジン(すなわち、ヒドロフェナントレン核を持つモノカルボン酸の混合物)である。ロジンはエラストマ泥状物の分散剤として働く傾向があるばかりでなく、材料-添加物製品に粘着性を与えるため、特に重要である。本発明の好ましい実施形態によれば、ロジンはトール油ロジン(すなわち、製紙過程で生じる副産品)である。特に好ましい実施形態によれば、トール油には、たとえばArizona Chemical社から市販されているXP561のような酸価の小さいトール油が使用される。

【0030】別の実施形態によれば、添加物は樹脂酸である(すなわち、ケミカルアブストラクツの命名法による位置番号で13位にイソプロピル基を含むアビエチン酸型の酸又は同炭素にメチル基とビニル基を含むピマル酸型の酸)。別の実施形態によれば、樹脂酸はアビエチン酸又はロジン石けんである(すなわち、水酸化ナトリウムで抽出したロジン)。このロジンは、適当な塩基、たとえばアンモニア、アンモニア水、アミン(すなわちフリッシュ(Frisch)のアミン)で中和すると水溶性に変換される。対象となる別の添加物としては、あらゆる型のロジン酸、すなわち、重合ロジン酸、ロジン酸エステル、ロジン酸分散物、ロジン酸エステル分散物、ロジン酸の共重合体、不均化ロジン酸、水素化ロジン酸、9-アントラセンカルボン酸、2-エチルヘキサン酸、R-タイプの酸アセタール又は中和して水溶性にすることができる有機酸を挙げることができる。

【0031】別の実施形態によれば、添加物はオレイン酸(すなわち、獣脂又は植物油から誘導される $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)である。オレイン酸はエラストマ-添加物製品の粘着性を大きくは変えないこともある。

【0032】1つの実施形態によれば、添加物はオリゴマ(すなわち、モノマー数単位から成る低分子量重合体(たとえば、二量体、三量体、四量体))である。別の

実施形態によれば、オリゴマの粘度は約100,000 CPで、多くの場合、材料泥状物の分散剤として働く。別の実施形態によれば、オリゴマはスチレンと、重合体に典型的な無水物としての特性を付与する無水マレイン酸との短鎖共重合体で、Sinclair Petrochemicals社から市販されているSMAJ樹脂のような重合体材料に典型的な無水物としての特性を付与する。別の実施形態によれば、オリゴマは、Monsanto Industrial Chemicals社から市販されているEMAJ樹脂のようなエチレン-無水マレイン酸共重合体である。別の実施形態によれば、添加物はアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(別名アジピン酸ジオクチル、DOA)、DOS、DOD又はPVC用可塑剤のようなエステルである。

【0033】充填剤を随意に上流泥状物に添加するか、超臨界二酸化炭素と一緒に添加してもよい。充填剤は泥状物に添加(すなわち材料泥状物または材料-添加物泥状物)して泥状物と組み合わせ、材料-添加物製品又は材料製品に補強効果、温度特性の改良、表面積の拡大、引っ張り強さの強化をもたらすことができる。充填剤(たとえばナイロン)は最終製品と組み合わせることによって、補強効果、温度特性の改良、表面積の拡大、引っ張り強さの強化をもたらす。本発明の特に好ましい実施形態によれば、充填剤はナイロンである。

【0034】泥状物(すなわち材料泥状物または材料-添加物泥状物)は、粉碎器の内部に供給され、材料と添加物を同時に粉碎し(又は材料を粉碎し)材料粒子を小さくすることができる。1つの実施形態によれば、泥状物は、Rouseら、1993年8月24日発行、米国特許第5,238,194号、「エラストマ微細粒子の製造法」に開示され、参照してここに組み込まれる粉碎器の2つの臼石間に供給される。臼石は互いに接触させることができる(ある間隔を設けることもできる)。臼石相互の固定位置をどのように選定し維持するかについては、コロイドミルの分野では知られている。ある供給圧でこのような臼石に泥状物を供給する方法および臼石同士の間隔の調整と固定方法に関しては、当業者であれば容易に理解することができるであろう。粉碎作業に伴って熱が発生するが、それを調節、変更、軽減するため適当な添加物を泥状物に加えることができる。

【0035】担体と泥状物(すなわち材料-添加物泥状物または材料泥状物)は別々に分離することができる。別の実施形態によれば、泥状物から出る液体は、向かい合った臼石の外周の外に設けた捕集部に誘導する。好ましい実施形態によれば、担体は遠心作用によって、泥状物から追い出されて除去され、あとに材料-添加物粒子または材料粒子が残る。

【0036】泥状物(すなわち材料-添加物泥状物または材料泥状物)の粉碎は、1回通すだけの操作で行ってもよいし、複数回通す操作で行ってもよい。一方の実施

形態によれば、粉碎は1回通すだけで行われ、ふるいわけ分け操作で通過しない粗い粒子は、再度粉碎を行う泥状物（すなわち材料-添加物泥状物または材料泥状物）に供給することができる。好ましい別の実施形態によれば、連結した2基の粉碎器で泥状物を逐次的に行い、Rouseら、1995年5月2日発行、米国特許第5,411,215号、「二段階粉碎法」に開示され、参照してここに組み込まれる方法によって最終的に微細な粉碎状態にされる。多段階の粉碎操作によれば、第1の粉碎器で小さくされた中間材料が作られる。この中間材料を水又は担体で再度湿らせて供給泥状物とし、それを逐次的に第2の粉碎器に供給する。中間材料を製造する石臼と、それにつづく最終的にマイナス80メッシュないし200メッシュの製品を製造するための石臼の最適なサイズを選ぶことによって、多段階の粉碎操作に要するエネルギーは、たとえば一段階の粉碎操作より少なくなる。

【0037】材料-添加物製品または材料製品は、熱又は空気乾燥させることができる。別の実施形態によれば、担体は、泥状物中の粉碎粒子が石臼の間から低い圧力系（すなわち大気圧）に放出される時に「瞬時に分離される」。これによって、粉碎した粒子を乾燥する独立した処理工程が不要になる。かくして材料製品は回収される。

【0038】できれば添加物と化学結合して材料-添加物製品を形成することが好ましい材料は、ある種の機能特性を有している。実施例として挙げられている実施形態によれば、材料-添加物製品は、料理用小麦粉に近い密度（consistency）を有する非常に微細な粉末である。別の実施形態によれば、材料-添加物製品は最初の加硫状態のままである。ロジン変性材料-添加物製品の頂部と底部の軟化点の変動幅は約1°Cである。この軟化点変動幅は、ロジン変性されていない材料製品の頂部と底部の軟化点が約10°C幅で変動するのとは比べて有利である。

【0039】1種類又は2種類以上の添加物を本明細書に記載する粉碎された材料と一緒に使用すれば、特にルーフィング材、舗装材、建材、シール材といったアスファルト製品に使用された場合に、多くの特性に予想を超える優れた微粉碎製品が得られる。本明細書に記載されている1種類又は2種類の添加剤を使用して得られる最終製品は、一般に、見掛けの密度が26~28ポンド/平方フィート、比重が1.13±0.02、176ミクロンより微細な粒子すなわちマイナス80メッシュの粒子の含量が100%である。本明細書の記載に従って調製される粉碎された材料製品は、典型的には相分離に抵抗性を示し、保存に対して安定で、低温における性質に優れ、高温での粘性に優れている。粉碎した材料にWY Sour AC-20, AC-10, Venezu, AC-20, Saudi AC-20といったアスファ

ルトを10~15%の割合で既知の方法で混合すると、「Cigar Tube」安定性試験の名称で知られるASTM D5892（参照してここに組み込む）に従うアスファルト製品の保存安定性は、典型的には、頂部（SP, 頂部, F）で133~144そして底部で（SP, 底部, F）134~156の範囲に入る。一般的に言って頂部と底部の間の保存安定性は大きくは変化せず、頂部から底部までのAFは0~2の範囲に収まることが好ましい。これは、アスファルトの保存安定性の変化が小さいことで、アスファルトをたとえば道路に舗装してから温度変化によって生じるひび割れを最小限にとどめることができ、劣化も一般に同じ速度で進行するため有益である。粉碎された材料と、記載した1種類又は2種類以上の添加物を含むアスファルトは保存と輸送が無添加のものより容易である。

【0040】添加剤は所望量で添加することができる。しかし、できれば0.5%乃至95%の範囲で加えることが好ましく、5%乃至40%の範囲であればさらに好ましい。そして5%乃至20%の範囲で添加すれば有利であり、好ましい実施形態では、材料の総重量に対して約10%又は10%の量で添加される。

【0041】ここで注意しておかないといけないのは、「材料粒子の製造」という表現は、限定的に使用とするものではなく、材料製品を組み込んでもよい製品であれば、いかなる製品であってもこの表現の範囲に含めようとするものである。たとえば、材料製品は、空気吹き付けアスファルト、舗装膜など（舗装用セメント（すなわち、ポर्टランドセメント）の生産、あらゆるゴム製品（たとえば、タイヤ、カーペットの裏地、鞋底、プラスチック製ゴミ容器など）、熱可塑性材料、自動車用品（すなわち、車体底部の被覆）、絶縁材などの製造に組み込むことができるか、それらに使用して有用である。

【0042】

【実施例】請求される方法は、バルブ及び紙の粉碎業界で広く使用されている互いに反対方向に回転する石臼を備えた粉碎器でも機能するであろう。請求される方法は、特定の実施形態に限定されるものではなく、（バルブ及び紙の粉碎業界で広く使用されているような）互いに反対方向に回転する回転体を有する粉碎器を含め、いかなる粉碎器でも機能するであろう。

【0043】詳細に記述した本発明の例示的な実施形態の数はわずかであるが、この開示内容を検討する当業者は、本発明の新規な内容及び利点から本質的に逸脱することなく、これらの実施例から多くの変法（たとえば、大きさ、構造、形、各種要素の割合、パラメータ値、材料の用途の変更など）を容易に思いつくであろう。こうした変法は、すべて請求項に規定されている本発明の範囲内に含まれるべきものである。好ましい実施例の設計、操作条件、配置について、請求項に記載されている本発明の範囲から逸脱することなく、その他の置き換

え、部分的修正、変更、省略を行うことができよう。

【0044】当業者であれば、さらに利点、特徴及び部分的な修正を容易に思いつくであろう。本発明は、より広い態様において、本明細書に示され記載されている具体的な詳細及び代表として挙げた装置に限定されるものではない。従って、請求項およびそれらの等価物によって規定される広い発明の概念の範囲から逸脱することなく、さまざまな部分的修正を行うことが可能である。

【0045】(実施例1) 米国特許第5,411,215号に記載され、ここに参照して組み込まれる。約80メッシュ(180ミクロン)に粉砕する二段階粉砕法に従って粉砕したタイヤゴムの試料を調製する。調製した粉砕タイヤゴムを連続式超臨界容器に入れる。超臨界二酸化炭素の圧力を1070psi、温度を36℃とする。ゴムが膨潤するまで超臨界二酸化炭素を維持する。超臨界容器の圧力を急速に下げ、ゴム粒子を爆発させて微細な粒子にする。ここに生成する微細粒子の大きさはミクロンサイズ以下である。

【0046】(実施例2) タイヤシュレッダーで破砕してあるが、ナイロンやスチールファイバ等の不純物を除去していないタイヤゴムを使用する点を除いて実施例1の方法に従う。タイヤゴムの破片の大きさは約10メッシュ(2mm)で実施例1の場合より大きい。タイヤゴムの破片は超臨界二酸化炭素で膨潤し、銅やナイロンといった材料がゴムから分離する。二酸化炭素が超臨界状態のまま、分離した材料は機械的に引き離される。ここに生成

する微細粒子の大きさはミクロンサイズ以下である。粒子とナイロンやスチールファイバなどの不純物とを分離する。

【0047】(実施例3) 第1段階の粉砕操作を行いながら、1種類又は2種類以上の添加物を下記表2～表3に記載されている重量百分率で添加する点を除いて、粉砕タイヤゴムの試料は、米国特許第5,411,215号に記載され、ここに参照して組み込まれる。約80メッシュ(180ミクロン)に粉砕する二段階粉砕法に従って調製する。調製した粉砕タイヤゴムを連続式超臨界容器に入れる。超臨界容器の圧力を急速に下げ、ゴム粒子を爆発させて微細な粒子にする。ここに生成する微細粒子の大きさは40メッシュ未満である。

【0048】(実施例4) タイヤシュレッダーで破砕してあるが、ナイロンやスチールファイバ等の不純物を除去していないタイヤゴムを使用する点を除いて実施例1の方法に従う。タイヤゴムの破片は超臨界二酸化炭素で膨潤し、銅やナイロンといった材料がゴムから分離する。二酸化炭素が超臨界状態のまま、分離した材料は機械的に引き離される。1種類又は2種類以上の添加物を下記表2～表3に記載されている重量百分率で添加する。直径がミクロン乃至0.1ミクロン単位の粒径を得ることができる可能性がある。ここに生成する微細粒子の大きさは40メッシュ未満である。

【0049】

【表2】

アスファルト	30	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eligo Venezuelan AC-5	90	90	90	90	90	90					
Diamond Shamrock AC-20							75	75	75	75	75
ポリマータイプ											
粉砕タイヤゴム 100%	10										
粉砕タイヤゴム + 10% 芳香性オイル		10					25				
粉砕タイヤゴム + 10% KBAION			10					25			
粉砕タイヤゴム + EVA				10					25		
粉砕天然ゴム					10					25	
Cupant EVALOY + 10% 粉砕タイヤゴム						10					25
軟化点, F	142	117	114	122	116	129	129	125	137	138	148
針入度											
40での針入度	105	58	48	54	55	47	35	38	31	41	50
250での針入度	113	103	107	107			63	139	66		
力延性, 最大力 kg	0.23	0.14	0.14	0.12	0.29	0.341	0.34	0.42	0.73	0.96	1.22
100で, kg/cm ² , 力 24cm (1cm/min)											
8 同位 800% 伸長											
保存安定性, 5 日, 705C											
軟化点 頂部	174	112	122	111	120	122	127	126	131	121	307
軟化点 底部	164	115	127	125	119	143	131	141	158	127	152
蒸気	10	3	5	14	1	21	4	13	27	6	155
粘度, cps											
175C	687	249	243	162			2377	2047	2643		
190C	470	152	158	77	103	244	1452	1597	1568	1443	7017
205C	350	116	111	56			1107	1172	1040		

【表3】

	コントロール	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
低温マンドレルベント	-35	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-15	-15
10Cでの加圧成形特性, in/lbs	4.13	5.52	5.3	5.7	5.4	7.9	10.8	10.6	14.2	22.01	23.3
引張強度, 最大値 lbs.	0.6	0.2	0.2	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9	1.8	1.58	2.8
破断時の伸び	23.5	69	69	69	69	65	59	69	59	59	52.2
破断時の伸び後	784	2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300	1933	2600	2000
PAV エージング (100C, 300 psi, 20 hrs)											
PAV 軟化点, F	156	133	140	134	143	167	143	144	149	133	165
針入度											
4Cでの針入度	108	36	39	32	38	31	28	29	29	33	28
針入度の注 エージング後/未エージング	1.03	0.72	0.81	1	0.68	0.65	1	1	0.93	0.69	0.93
力特性, 最大力 kg	0.82	0.41	0.44	0.77	0.88	1.64	14	1	1.21	1.28	1.7
kg/cm ² , 力 24cm (1cm/min)		0.22	0.31	0.47	0.12	1.17	3.35	0.45	0.5	0.75	1.29
% 回復 8003 98度	49	64	68	64	47	65	59	63	62	46.7	67.9
低温マンドレルベント, C	-25	-5	-5	-5		-5	-10	-10	-10	-10	-10
10Cでの加圧成形特性, in/lbs	4.42	19.06	27.66	24.5			23.9	26.8	34.1		
引張強度, 最大値 lbs.	1.6	1.4	1.6	2.05			2.8	2.8	4.35		
伸び, cm	9	62.5	61	52			42	45	37.3		
% 破断時	300	2004	2033	1734			1400	1492	1242		

フロントページの続き

(72)発明者 ヴィクター エム. ディーブ
 アメリカ合衆国 01752 マサチューセッ
 ツ州 マールボロー フリーモント スト
 リート 81

(72)発明者 マイケル グブリエー、 ルース
 アメリカ合衆国 39180 ミシシッピー州
 ヴィックスバーグ フェアウェイズ ド
 ライブ 325
 Fターム(参考) 4D067 CC02 GA16

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-126562

(43)Date of publication of application : 08.05.2002

(51)Int.Cl. B02C 19/18

(21)Application number : 2001-271441

(71)Applicant : R & D TECHNOLOGY INC

(22)Date of filing : 07.09.2001

(72)Inventor : DEEB VICTOR M
ROUSE MICHAEL W

(30)PriorityPriority number : 2000 658678 Priority date : 08.09.2000 Priority country : US

(54) SUPERCRITICAL SUBSTANCE-ASSISTED GRINDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To convert a large-sized material to finely-ground particles.

SOLUTION: The material is swollen under a high pressure by the help of a supercritical gas such as carbon dioxide or a refrigerant and the pressure is rapidly lowered. Consequently, the material explodes into the finely-ground particles simultaneously with the sudden outward expansion of the supercritical gas absorbed into the material.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1]

In a grinding method of said material which comprises grinding material optionally and swelling said material with high-pressure supercritical gas, A method, wherein said critical gas vaporizes rapidly from said material and said material is ground by reducing said pressure rapidly and making said critical gas evaporate by the ability of said critical gas to swell said material.

[Claim 2] A way according to claim 1 critical temperature of said gas is below about 120 °C.

[Claim 3] A way according to claim 2 said gas is carbon dioxide, nitrogen, or a refrigerant.

[Claim 4] Said gas is at least one chlorocarbon of 1-3 carbon atoms. Following

formula: $CR_1CR_2CR_3CR_4$ by which chlorofluorocarbon or a fluoro-carbon compound was

comprised and at least one hydrogen was replaced with a hydrogen atom (among a formula) R is F, Cl,

or H --- at least --- one of them --- H --- it is --- a method according to claim 2 with which it is

expressed.

[Claim 5] A way according to claim 1 said material is rubber.

[Claim 6] A way according to claim 1 said material is vulcanized gum.

[Claim 7] A way according to claim 1 said material is the rubber for tires.

[Claim 8] A solubility parameter of said critical gas is larger than hexane, and it is the method

according to claim 1 smaller than toluene

[Claim 9] A method according to claim 1 of comprising adding an additive, before swelling said

material.

[Claim 10] A way according to claim 9 said additive is water.

[Claim 11] A way according to claim 9 said additive is a surface-active agent.

[Claim 12] A way according to claim 1 the numbers of said materials are 20 thru/or 200.

[Claim 13] A method according to claim 1 of comprising adding the 1st and 2nd additives to said

material.

[Claim 14] A method according to claim 13 chosen from a group to which said 1st additive changes

from resin acid, oleic acid, oligomer, ester, and those mixtures.

[Claim 15] A method according to claim 13 chosen from a group to which said 1st additive changes

from a tetrahydrofuran, dimethyl HORUMAMIDO, fatty amines, and those mixtures.

[Claim 16] A method according to claim 13 chosen from a group to which said 1st additive and said

2nd additive change from dispersing agents and surface-active agents which can be mixed with

water, and those mixtures.

[Claim 17] A method according to claim 13 chosen from a group to which said 1st additive and said

2nd additive change from resin, resin acid, and those mixtures.

[Claim 18] Said 1st additive and said 2nd additive Resin acid, polymerization resin acid, A method

according to claim 13 chosen from a group which comprises acetals and those mixtures of ester of

resin acid, a dispersed matter of resin acid, a dispersed matter of resin acid ester, disproportionation

resin acid, hydrogenation resin acid, 9-anthracene carboxylic acid, 2-ethylhexanoic acid, and R type

acid.

[Claim 19] A way according to claim 13 the 2nd additive is organic acid.

[Claim 20] Granular material particles which comprise material and an additive and are manufactured

by a way according to claim 1 particles are less than 40 meshes.

[Claim 21] The granular material particles according to claim 20 chosen from a group to which said

additive changes from tall oil resin acid, oleic acid, oligomer, ester, and those mixtures

[Claim 22] Asphalt which comprises the particle according to claim 20.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and HPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3 In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001][Cross-reference of cross-reference-to-related-application] This application is the application patent 09th / partial continuation application of No. 476,355 for which it applied on January 3, 2000.

[0002]It is cross-referenced by the United States patent to mention and Next, a Title of invention, an Abstract, a Description : incorporated with reference to here including Drawings, a claim, and a figure — Rouse et al. August 24, 1993 issue United States patent 5th, No. 238 or 194 "manufacturing method of detailed elastomer particles", Rouse et al., May 2, 1995 issue US, 5,411,215.B "two-step grinding", February 10, 1998 application, the provisional application 60th / No. 074 or 227 "asphalt composition containing a polymer modifier" and February 10, 1999 application, the application 09th / No. 247 or 569 "grinding elastomer and method."

[0003]

[Field of the Invention] The background of an invention

[Field of an invention] This invention relates to use of the supercritical gas to grinding and separation of material. Specifically, it is related with this invention swelling material particles with supercritical gas, and lowering a pressure quickly, expanding the supercritical gas inside material particles rapidly inside, crushing material, and making particle diameter still smaller.

[0004]

[Description of the Prior Art][Details of conventional technology] Grinding such a material and making it small particles is well known for the technical field which makes material with big particle diameter small, and is used as a detailed granular material. For example, making the debris of the rubber produced by applying a tire to a shredder into the irregular particles of the outside which passes a sieve finer than 80 meshes of minus, 50 meshes of minus, or it is well known for the industry which recycles and reuses rubber. Before a piece of wood removes binding material, it is crushed. Chemical reactivity increases and becomes easy to dissolve material in various mixtures, so that any given materials make particle diameter small and enlarge surface area.

[0005]In wheat flour, paper and pulp industry, the paints combination industry for paints, and rubber recycling industry, various art for grinding material with big size and making it particles is developed. For example, rubber goods (scrap of crude rubber, a synthetic rubber, vulcanized gum, and the tire for cars, etc.) are crushed according to a case, and are changed into a coarse fragment. A coarse fragment is cut and torn apart, has been struck and is made by various methods, such as grinding by a thin slice, *****, and the trituration. The method of supplying and *****(ing) material between the stone mills installed horizontally as the other methods is also known. One mortar is fixed in such grinding art — the mortar of another side — immobilization — material is supplied between the powder hand mills turning around the surroundings of a mortar, and it is ground. With such ***** art known, two mortars are pushed against mud-like material, and if it is rubber, it will be ground by the detailed state (that is, powdered) only by letting it pass once. However, by such a ***** method known, in order to be accompanied by friction, there is a possibility that the energy may be supplied to a mud-like grinding thing, and may cause the rise in heat of a grinding thing. When the temperature of a mud-like grinding thing becomes high, most grinding things have the danger that the "flashover" which serves as a lump of dryness and by which grinding is barred will happen. Such a known method also has another fault that the homogeneous impalpable powder which passes the sieve of 50 meshes of minus cannot be made. A lot of water is needed for this kind of pulverizing method, and a lot of

energies are taken to make it evaporate and to centrifuge so much. The addition method which breaks material at low temperature and uses a bead or Meads's (mead) grinder as an option further of manufacturing the particles made small is also known. A still smaller particle (a micron or about several 10 microns) is desirable.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, bringing about profits is expected if the method of making material with big size pulverizing particles is developed. Bringing about profits is also expected, if the method of making material with big size pulverizing particles is developed without completely using water without using centrifugation operation and a lot of water or. Bringing about profits is expected if the grinding method which shortens immersion time is developed further again. Bringing about profits is expected if the grinding method which shortens grinding time is developed. Bringing about profits is expected if the method of grinding holding the temperature of mud-like material comparatively low is developed. Bringing about profits is expected if the material which carries out a chemical bond to the additive into which the physical properties of material are changed further again is developed.

[0007]

[Means for Solving the Problem][Outline of an invention] According to this invention, a method of grinding material using supercritical gas is provided. Operation of enabling it to distribute said material together with supercritical gas is optionally included in this method. It tears apart in such conditioning performed optionally (shredding), and has struck to it (chopping), and operation which makes small material with big sizes, such as a thin slice (chipping), ***** (milling), or trituration (grinding), is included in it.

[0008]The additional purpose, the feature, and an advantage of this invention will be made to state by a paragraph of following detailed explanation, will become clear to some extent by the explanation, and can be mastered by implementation of an invention. Especially the purpose, the feature, and an advantage of this invention may be realized by a means and combination which are pointed out to an attached claim.

[0009]

[Embodiment of the Invention][Detailed explanation of a desirable embodiment] The size of material may be using the gas of a supercritical state. According to one embodiment, said gas is the carbon dioxide of a supercritical state. As long as the material to grind is the material which had struck, tore apart and performed a thin slice, cutting, disintegration, *****, trituration, etc. beforehand, what kind of material may be sufficient as it. In one embodiment, the size of material is 2 thru/or 200 meshes. In another embodiment, they are 60 thru/or 150 meshes. In another embodiment, they are —40 thru/or two meshes.

[0010]According to the embodiment currently mentioned as working example, material may also contain rubber. The recycled rubber which contains crude rubber, a synthetic rubber, polyethylene, and/or propylene as an example of rubber. Vulcanized gum, carbon black, the useless article that comes out by tire production, various polymers, various plastics, thermoplastic elastomer, thermoplastic vulcanizate, a polyethylene plastic, etc. are contained.

[0011]In order that a pressure required as gas in order to use the critical state may be low and may end, gas of 1100 psi or less has the desirable critical pressure. Since so many energies are needed when the critical pressure becomes high from this, it is disadvantageous, and the equipment for safety measures and high voltage generating becomes so high. The refrigerant whose critical pressure is lower than 1100 psi is suitable for this invention. The Suva (registered trademark) gas indicated to Table 1 as such a refrigerant can be mentioned. Although carbon dioxide is also suitable, the critical pressure is higher than almost all refrigerants. The advantage of carbon dioxide is that critical temperature is 31****C.

[0012]

[Table 1]

manufactured, suppressing oxidation and decomposition.

[0020]When supplying smaller particles to a supercritical container, it can supply with a continuous method. The size of the particles which can be supplied with a continuous method is about 80 meshes, i.e., 180 microns. There is an advantage which such small particles have the short swelling time in a supercritical reaction container compared with big particles, and ends. It is more desirable to teach a supercritical reaction machine by a batch type using a valve or an air lock in the case of about ten meshes, i.e., 2 mm, big particle. The particles of such a big path require long time by swelling. Temperature and a pressure desirable in order to make gas like carbon dioxide into supercritical gas are well known to the usual person skilled in the art. For example, in a temperature higher than 32 °C, carbon dioxide can be made into a supercritical state by the pressure of about 1070 psi. Critical temperature and the critical pressure other than this are shown in Table 1.

[0021]Supercritical gas can be used together with various additives as a combination ingredient. A polar substance may be these additives; they also have a case of a nonpolar substance, have an organic matter, also have an aqueous substance, and may contain the surface-active agent. It seems that an additive weakens the cohesive force of particles and helps fragmentation of particles at the same time it helps swelling of rubber.

[0022]According to the embodiment currently mentioned as working example, various, water-soluble additives can be added from supercritical carbon dioxide or preparation material to the upstream. The additive used while material is immersed serves to shorten swelling time from the case where it is immersed without an additive. It seems that the drugs which swell rubber may be sufficient as an additive according to another embodiment, but adhesiveness like a tetrahydrofuran (THF) or dimethylformamide (DMF) is not given. According to another embodiment, various kinds of (it is as follows) additives may be used at the time of immersion. The additive which is used at the time of immersion according to one embodiment is fatty amine like DELAMIN (registered trademark) currently sold from Hercules and Inc.

[0023]Material immersed may be made small with a crusher like a mortar. According to another embodiment, after freezing immersion material, it may divide, or a hammer may strike, and it may be made small. According to another embodiment, a series of edges or Archimedes's word device which had immersion material arranged may tear. According to another embodiment, immersion material or unimmersed material may be made small by forcing power (using two fields which counteracted). If one embodiment is followed, grinding of immersion material will be indicated by Rouse et al., August 24, 1983 issue, US 5,238,104.B, and "the manufacturing method of elastomer microscopic particles", and will be performed by the crusher which refers to it and is incorporated here. A crusher comprises machinery of the horizontal type which consists of a holding part and a rotary part for convenience, and the circular stone with which the central part for grinding became depressed is attached. These stones had a flat friction surface (namely, flat annular field), and have counteracted mutually. The mouth is provided in the friction surface with the constant interval, and the material to grind is introduced from the mouth between the closed friction surfaces which collaborate.

[0024]A carrier may be added to the ground material and material may be made into the shape of mud. According to another embodiment, a gas (for example, air) may be used as a carrier, and material particles are carried as a wet type or a dry-type flow. According to another embodiment, a carrier is a fluid (for example, water). According to another embodiment, a carrier may be supplied through a crusher ahead of slime. The uniform rate-of-flow set point of a fluid where any embodiment passes a crevice through 1 set of taken *** is indicated by United States patent 5th and No. 238 or 194 "manufacturing method of elastomer particles", and is determined in accordance with the method which referred to it and was incorporated here in Rouse et al. and August 24, 1983.

[0025]According to the embodiment currently mentioned as working example of this invention, an additive may be added to slime. Use of an additive will speed up the grinding speed of slime compared with the slime which does not contain an additive. According to another embodiment, it is the dispersing agent for carbon black which is marketed from Connecticut and R.T.Vanderbilt in Norwalk and in which the water and mixing like DAXADJ are possible. According to the desirable embodiment, 25% of DAXADJ is especially added by the solid content of 15% thru/ or 60% of material slime. According to another embodiment, an additive is a surface-active agent called TORITON-XJ marketed from Rohm & Haas. According to the desirable embodiment, about 10% thru/ or 15% of additive of the material gross weight in slime is especially added for about 1% thru/ or 20% of additive

by slime to the quantity of the material in slime again.

[0026]Use of an additive will raise the 1st amount of grinding treatment of slime compared with the slime which does not contain an additive. Use of an additive will obtain a lot of particles compared with the particles obtained from the slime which does not contain an additive (that is, a uniform particle amount increases and there is little shear). In the case of the slime which added the additive agent, the yield per a desirable smaller crushed grain child's time is markedly alike, and increases, and the rate of particles of passing a crusher while grinding has not been performed enough decreases, since the economic loss produced from the time and effort which screens particles with insufficient grinding and is pulverized again can be reduced --- it is useful. Use of an additive will shorten grinding time in slime compared with the slime which does not contain an additive. Shortening of this time may lead to wear of the mortar of a crusher, and mitigation of damage.

[0027]If an additive is used, compared with the slime which does not contain an additive, slime can be held to a lower temperature. When an additive is not included, the temperature of slime amounts also to about 400 degrees F thru/ or 450 degrees F, but when an additive is added, the temperature of slime remains in about 300 degrees F. Since it may decompose depending on a polymer if temperature is high, it is useful that mud-like temperature is low also at the point. The damage by the heat of a crusher is suppressed because there is little heat insulation of a crusher and it ends, and since regulation of grinding operating temperature also becomes easy, a desired viscoelastic effect is attained at the time of material grinding.

[0028]An additive reacts to material chemically and realizes more desirable particles. The glass transition point (Tg) of material-additive output is low compared with the material-creation-of-particles thing which does not contain an additive. It is useful that Tg value is low since a temperature lower in order for material-additive output to change from a weak state to the state of being reversible is required in order to manufacture downstream products from material-additive output, and moreover, it can also reduce energy cost. If an additive reacts to material chemically, it will give adhesive high material-additive products compared with the material-creation-of-particles thing which does not contain an additive.

[0029]According to another embodiment, an additive is resin (nature or composition). According to another embodiment, an additive is gum rosin or rosin (namely, mixture of monocarboxylic acid with a hydroxyl phenanthrene nucleus) like wood rosin. In order that rosin not only tends to work as a dispersing agent of elastomer slime, but may give adhesiveness to material-additive products, it is especially important. According to the desirable embodiment of this invention, rosin is tall oil rosin (namely, byproduct article produced in a paper-making process). According to the desirable embodiment, tall oil with small acid value like XP561 marketed, for example from Arizona Chemical is especially used for tall oil.

[0030]According to another embodiment, an additive is resin acid (namely, pinaric acid type acid which contains a methyl group and a vinyl group in abietic acid type acid or the carbon which contains an isopropylidene group in the 13th place by the location number by the nomenclature of Chemical Abstracts). According to another embodiment, resin acid is abietic acid or rosin soap (namely, rosin extracted with sodium hydroxide). This rosin will be changed into water solubility if it neutralizes by the suitable base, for example, ammonia, an ammonia solution, and amine (namely, amine of lysine (Frisch)). As another target additive --- all types of rosin acid --- that is,

Polymerization rosin acid, rosin acid ester, a rosin acid dispersed matter, a rosin acid ester dispersed matter, The copolymer of rosin acid, disproportionation rosin acid, hydrogenation rosin acid, 9-anthracene carboxylic acid, 2-ethylhexanoic acid, an R-type acid acetal, or the organic acid that is neutralized and can be made into water solubility can be mentioned.

[0031]According to another embodiment, an additive is oleic acid (namely, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ derived from tallow or vegetable oil). Oleic acid may not change the adhesiveness of elastomer additive products a lot.

[0032]According to one embodiment, an additive is oligomer (namely, low molecular weight polymer which comprises a several units monomer (for example, a dimer, a trimer, a tetramer)). According to another embodiment, the viscosity of oligomer is about 100,000 cP's and, in many cases, is committed as a dispersing agent of material slime. According to another embodiment, oligomer is a short chain copolymer of styrene and the maleic anhydride which gives the characteristic as a typical anhydride to a polymer. The characteristic as a typical anhydride is given to polymer material like the SMAJ

resin marketed from Sinclair Petrochemicals. According to another embodiment, oligomer is an ethylene maleic anhydride copolymer like the EMAJ resin marketed from Monsanto Industrial Chemicals. According to another embodiment, an additive is ester like the plasticizer for adipic acid di (2-ethylhexyl) (alias dioctyl adipate, DOA), DOS, DOD, or PVC.

[0033]A bulking agent may be optionally added to upper slime, or it may add together with supercritical carbon dioxide. It can add to slime (namely, material slime or material-additive slime), and a bulking agent can be combined with slime, and can bring improvement of a reinforcing effect and temperature characteristics, expansion of surface area, and strengthening of tensile strength to material-additive products or material products. By combining with a final product, a bulking agent (for example, nylon) brings about improvement of a reinforcing effect and temperature characteristics, expansion of surface area, and strengthening of tensile strength. According to the especially desirable embodiment of this invention, a bulking agent is nylon.

[0034]Slime (namely, material slime or material-additive slime) can be supplied to the inside of a crusher, can grind material and an additive simultaneously, and can make material particles (or grinding material) small, two mortars of the crusher which according to one embodiment slime is indicated by Rouae et al., August 24, 1993 issue, US 5,238,194.B, and "the manufacturing method of elastomer microscopic particles", refers to it, and is incorporated here --- Ishima is supplied. *** can be contacted mutually (a certain interval can also be established). It is known for the field of a colloid mill about how the fixed position between *** is selected and maintained, the method of supplying slime to such a stone mill by a certain supply pressure --- it wears, and about adjustment and the fixing method of the interval of stone mills, if it is a person skilled in the art, you can understand easily --- I will come out. Although heat occurs with grinding work, since it is adjusted, it changes and it reduces, a suitable additive can be added to slime.

[0035]A carrier and slime (namely, material-additive slime or material slime) are independently separable. According to another embodiment, the fluid which comes out of slime is derived to the capturing part provided out of the periphery of the stone mill which faced each other. According to the desirable embodiment, a carrier is driven out and removed from slime by the centrifugal action, and material-additive particles or material particles remain behind.

[0036]Grinding of slime (namely, material-additive slime or material slime) may be performed by the operation which it lets pass only once, and may be performed by the operation which it lets pass two or more times. According to one embodiment, the coarse particles which grinding is performed only by letting it pass once, and are not passed by sieving division operation can be supplied to the slime (namely, material-additive slime or material slime) which grinds again. According to another desirable embodiment, two sets of the connected crushers perform slime sequentially, and it is indicated by Rouae et al., May 2, 1996 issue, US 5,411,215.B, and "two-step pulverizing method", and changes into a detailed grinding state eventually by the method which refers to it and is incorporated here.

According to grinding operation of a multi stage story, the in-process material made small with the 1st crusher is made. This in-process material is made to become wet with water or a carrier again. It is considered as supply slime, and it is sequentially supplied to the 2nd crusher. The energy which grinding operation of a multi stage story takes becomes less than grinding operation of a single step, for example by choosing the optimal size of the stone mill which manufactures an in-process material, and the stone mill for [following it] manufacturing minus of 80 meshes thru/or the product of 200 meshes eventually.

[0037]Material-additive products or material products can be dried with heat or air. According to another embodiment, a carrier "is separated in an instant" when the crushed grain child in slime is emitted to a low pressure system (namely, atmospheric pressure) from between stone mills. Independent down stream processing which dries the ground particles by this becomes unnecessary. Material products are collected in this way.

[0038]The material with preferred carrying out a chemical bond to an additive and forming material-additive products, if it can do has a certain kind of functional characteristic. According to the embodiment currently mentioned as working example, material-additive products are very detailed powder which has the density (consistency) near the wheat flour for cooking. According to another embodiment, material-additive products are still the first vulcanization states. The range of fluctuation of the softening temperature of the crowning of resin denaturation material-additive products and a pars basilaris oasis occipitalis is about 1-200°C. This softening temperature range of

fluctuation is advantageous compared with changing the softening temperature of the crowning of material products, and a pars basilaris oasis occipitalis by which resin denaturation is not carried out by about 10 -100°C width.

[0039]When using one kind or two kinds or more of additives together with the ground material which is written in this Description and it is especially used for asphalt products, such as roofing material, a paving material, building materials, and a sealant, the outstanding pulverizing products which exceed anticipation in many characteristics are obtained. Generally, the final product obtained using one kind or two kinds of additive agents written in this Description is 26-28 pounds/square foot in content of 1.13±0.02 and particles more detailed than 176 microns, i.e., the particles of 80 meshes of minus, and is [the density of appearance] 100% in specific gravity. The ground material products which are prepared according to the description of this Description show resistance to phase separation, to preservation, are stable, excellent in the character in low temperature, and typically excellent in the toughness in an elevated temperature. If asphalt, such as WY Saur AC-20, AC-10, Venezu, AC-20, and Saudi AC-20, is mixed by a known method at a rate of 10 to 15% into the ground material.

Typically, the preservation stability of the asphalt products according to ASTM D5692 (it is referred to and incorporates here) known under the name of the "Cigar Tube" stability test goes into the range of 134 (SP, a pars basilaris oasis occipitalis, "F")-166 at 133-144, and the pars basilaris oasis occipitalis by a crowning (SP, a crowning, "F"). Generally, the preservation stability between a crowning and a pars basilaris oasis occipitalis does not change a lot, but, as for AF, from a crowning to a pars basilaris oasis occipitalis, it is preferred to fit in the range of 0-2 -40000. Since the crack produced by the temperature change after change of the preservation stability of asphalt pavements asphalt on a road by a small thing can be minimized and degradation generally also advances at the same speed, this is useful. Preservation and transportation are easier for the ground material and the asphalt containing one kind or two kinds or more of indicated additives than an additive-free thing.

[0040]An additive agent can be added with desired quantity. However, if it can do, it is preferred to add in 05% thru/or 95% of range, and it is still more desirable if it is 5% thru/or 40% of range. And if it adds in 5% thru/or 20% of range, it will be advantageous and will be added in about 10% or 10% of quantity to the gross weight of material in a desirable embodiment.

[0041]That it must be careful here does not consider restrictively the expression "manufacture of material particles" as use, and if it is a product which may also incorporate material products, no matter it may be what product, it tends to include it in the range of this expression. For example, material products are air blast asphalt, a pavement film (cement () for pavement), etc. Namely,

production of a portland blast furnace cement, all rubber goods, it is incorporable into manufacture of (for example, tires, the lining cloth of a carpet, soles, the garbage cans made from a plastic, etc.), thermoplastics, car accessories (namely, covering of a body pars basilaris oasis occipitalis), insulation materials, etc., or it is used for them and is useful.

[0042]

[Example]The method charged will function also with the crusher provided with the stone mill which is widely used in the grinding industry of pulp and paper and which rotates to a counter direction mutually. The method charged is not limited to a specific embodiment. Does it function with any crushers including the crusher which has a solid of revolution rotated to a counter direction mutually (as I use / in the grinding industry of pulp and paper / widely)?

[0043]Although the number of the illustration embodiments of this invention described in detail is few, The person skilled in the art who examines this disclosure will think of easily many strange methods (for example, a size, structure, a form, and various elements comparatively change of the use of parameter value and material etc.) from these working example, without deviating from the new contents and the advantage of this invention intrinsically. All of such a strange method should be included within the limits of this invention specified to the claim. Others' replacement, partial correction, change, and an abbreviation can be performed without deviating from the range of this invention indicated to the claim about the design of desirable working example, an operating condition, and arrangement.

[0044]If it is a person skilled in the art, an advantage, the feature, and modification will be thought of further easily. In a larger mode, this invention is not limited to the device quoted as the concrete details which are shown in this Description and indicated, and a representative. Therefore, it is possible to make various partial corrections, without deviating from the range of the concept of the

